

009094873

WPI Acc No: 1992-222299/ 199227

Resin coated metal sheet having print layer - is prepd. by heat melt joining fluoro-resin having print layer formed with ink resin compsn. contg. energy ray-curable resin to metal

Patent Assignee: NIPPON CARBIDE KOGYO KK (NICA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4146129	A	19920520	JP 90270124	A	19901008	199227 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90270124 A 19901008

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4146129	A	9	B32B-015/08		

Abstract (Basic): JP 4146129 A

Sheet is prepd. by heat melt joining a fluoro-resin film having a print layer formed with an ink resin compsn., to the surface of a metal. The ink compsn. contains an energy ray curable type resin.

Pref. (i) the print layer is present between the film and the surface of the metal; (ii) the compsn. has a melt flow index of 1-500; (iii) the metal is Al or an Al base alloy; and (iv) the energy curable type resin is UV curable or electron beam curable type resin derived from (a) 100 pts.wt. of a fluoro-resin having at least one double bond in the side chains per one mol., having a number average mol.wt. (Mn) of 1000-100,000, (b) 0-200 pts.wt. of an oligomer having at least one double bond per one mol. having a number average mol.wt. (Mn) less than 10,000, and (c) 0-200 pts.wt. of a monomer having vinyl gp., having a mol.wt. less than 1000.

USE/ADVANTAGE - For coated metal. Letters, figures, etc. formed with the ink resin compsn. do not peel

Dwg.0/1

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-146129

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月20日

B 32 B 15/08

1 0 2 B

7148-4F

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑭ 発明の名称 樹脂被覆金属

⑯ 特 願 平2-270124

⑰ 出 願 平2(1990)10月8日

⑱ 発 明 者 佐 原 昌 夫 神奈川県横浜市港南区港南台5-1, 21-402  
 ⑱ 発 明 者 三 村 育 夫 富山県魚津市青島571-1  
 ⑱ 発 明 者 放 生 典 久 富山県富山市岩瀬白山町70  
 ⑱ 発 明 者 幅 崎 康 晴 富山県黒部市山田新391  
 ⑱ 発 明 者 江 端 範 充 富山県下新川郡朝日町殿町597  
 ⑲ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂被覆金属

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 金属の表面に、インキ樹脂組成物によって形成された印刷層を有するフッ素系樹脂フィルムが熱融着されてなり、且つ上記インキ樹脂組成物がエネルギー線硬化型樹脂を主成分とすることを特徴とする樹脂被覆金属。
- (2) 上記印刷層が、上記フッ素系樹脂フィルムと上記金属の表面との間に介在する、請求項(1)記載の樹脂被覆金属。
- (3) 上記インキ樹脂組成物のメルトフローインデックスが、1～500である、請求項(1)または(2)記載の樹脂被覆金属。
- (4) 上記金属が、アルミニウムまたはアルミニウム系合金である、請求項(1)～(4)のいずれか一つに記載の樹脂被覆金属。
- (5) 上記エネルギー線硬化型樹脂が紫外線硬化型樹脂及び電子線硬化型樹脂である請求項(1)

記載の樹脂被覆金属。

- (6) 上記紫外線硬化型樹脂及び電子線硬化型樹脂が下記(イ)(ロ)(ハ)

- (イ) フッ素含有樹脂であって側鎖に二重結合を1分子当り平均1個以上有する数平均分子量(Mn)1000～100,000の樹脂100重量部
- (ロ) 二重結合を1分子当り1個以上有する数平均分子量(Mn)10,000未満のオリゴマー0～200重量部
- (ハ) 分子量1000未満のビニル基を有する単量体0～200重量部

から導かれたフッ素含有樹脂である請求項(5)記載の樹脂被覆金属。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属表面にフッ素系樹脂フィルムを熱融着により積層してなる樹脂被覆金属に関する。

〔従来の技術〕

従来の樹脂被覆金属は、アルミニウム等の金属基材の表面にフッ素系樹脂層を形成することによ

って、該金属にフッ素系樹脂層の有する耐熱性、耐薬品性、電気的特性、機械的特性等に優れた性質が付与されたものとして知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の樹脂被覆金属のフッ素系樹脂は、顔料等の着色成分を練り込んで樹脂全体を同一色に着色することはできるが、一般に、装飾、表示用の文字、図形等を印刷により着色することが極めて難しいため、樹脂被覆金属に文字、図形等を着色表示することが極めて困難であるという課題があった。

従って、本発明の目的は、金属の表面に表示された文字、図形等の表示内容が堅牢で、剥離し難い樹脂被覆金属を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、金属の表面に、インキ樹脂組成物によって形成された印刷層を有するフッ素系樹脂フィルムが熱融着されてなり、且つ上記インキ樹脂組成物がエネルギー線硬化型樹脂を主成分とすることを特徴とする樹脂被覆金属を提供することによ

側である上記フッ素系樹脂フィルム3の裏面に形成されていることが印刷層2を摩耗等から保護する上で好ましい。また、上記印刷層2の厚さは、特に制限されず、通常は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。また、上記フッ素系樹脂フィルム3は、後述の従来公知の材料の中から必要に応じて適宜選択することができる。また、その厚さは、特に制限されず、通常は、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましい。

次に、上記金属板、インキ樹脂組成物及びフッ素系樹脂フィルムについて更に詳述する。

上記金属板1を形成する金属材料は、上述の如く、種々の金属を採用することができ、中でもアルミニウム単独またはジュラルミンの如き各種アルミニウム合金、更にはマンガン、マグネシウム等を少量含有するアルミニウム金属等のアルミニウム系金属が好ましい。その他、鉄系金属、銅系金属、チタン系金属等も好ましく用いることができる。そして、上記金属板1は、フッ素樹脂フィルム3との密着力を向上させるために、その表面

り上記目的を達成したものである。

以下、本発明を第1図を参照しながら具体的に説明する。

第1図は本発明による一実施例の樹脂被覆金属の概略を示す部分断面図である。

本実施例の樹脂被覆金属は、樹脂被覆金属板で、金属1の表面に、インキ樹脂組成物によって形成された印刷層2を有するフッ素系樹脂フィルム3が熱融着されるものである。

上記金属板1は、特定の材質に制限されず、後述の材料の中から必要に応じて適宜選択することができるが、通常は、アルミニウムまたはアルミニウム系合金を用いることが好ましい。また、上記金属板1の厚さも特に制限されず、適宜な厚さを必要に応じて選択することができる。

また、上記印刷層2は、上記フッ素系樹脂フィルム3に印刷によって形成されたインキ樹脂組成物からなっており、上記印刷層2は上記フッ素系樹脂フィルム3の両面のいずれの面に形成されたものであってもよいが、上記金属板1に接触する

に清浄処理(脱脂洗浄等)や粗面化処理(サンドブラスト、化学的エッチング等)等の表面処理を予め行っておくことが好ましい。

また、上記インキ樹脂組成物は、樹脂バインダーの他、架橋剤、溶剤、チキソトロピー付与剤、顔料(また染料)及び必要に応じてその他の各種の添加剤を含有したものである。

前記エネルギー線硬化型樹脂は例えば紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等であり、好ましくは紫外線硬化型樹脂及び電子線硬化型樹脂である。

上記エネルギー線硬化型樹脂及び電子線硬化型樹脂は例えば特開昭50-103551号、特開昭55-123665号、特開昭56-86976号、特開昭57-10667号、特開昭57-109873号、特開昭58-108278号等に記載され塗料用樹脂として使用できる樹脂ならばいずれでも使用できる。

また紫外線硬化型樹脂及び電子線硬化型樹脂は好ましくはフッ素含有硬化型樹脂であり、例えば下記(イ)(ロ)(ハ)

(イ) フッ素含有樹脂であって側鎖に二重結合を1分子当たり平均1個以上有する数平均分子量(Mn)1000~100,000の樹脂100重量部

(ロ) 二重結合を1分子当たり1個以上有する数平均分子量(Mn)10,000未満のオリゴマー0~200重量部

(ハ) 分子量1000未満のビニル基を有する単量体0~200重量部から導かれたフッ素含有紫外線硬化型樹脂及びフッ素含有電子線硬化型樹脂を挙げることができる。

上記(イ)成分は例えばポリフルオロアルキル含有アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル100部に対し極性ビニル単量体0.5~100部好ましくは0.5~20部配合し例えば過酸化物開始剤を用いて常法により共重合することにより得られる。この際、メルカプタン類、キノン類、炭化水素類、ニトロ化合物類、フェノール類などの連鎖移動剤を比較的多量に用いることにより低分子量に抑制が可能である。このような連鎖移動剤の具体例として $\alpha$ -ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカ

プタン、チオグリコール酸エステル、キノン、ハイドロキノン、クロルアニール、ピロガロール、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン、2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェニルが有る。また、他の合成法としてアクリル単量体を水中に分散させ懸濁剤を添加して乳化重合を行うことにより共重合体が得られる。

この場合には、アクリル単量体濃度及び反応時間によっても分子量の制御が可能である。

得られる共重合体は、極性ビニル単量体に起因する極性基を有する。この極性基を利用して側鎖にオレフィン性不飽和結合を導入する。その導入のためには、たとえば以下の方法が用いられる。

(イ) 共重合体のカルボキシル基に、水酸基又はエポキシ基を有するオレフィン性不飽和単量体を作用させる方法、

(ロ) (イ)とは主に共重合体の水酸基又はエポキシ基にカルボキシル基を有するオレフィン性不飽和単量体を作用させる方法、

(ハ) 共重合体の、水酸基、カルボキシル基又はア

ミノ基にイソシアネート基を有するオレフィン性不飽和単量体を作用させる方法。

このような目的で使用するオレフィン性不飽和重合を有する単量体として、たとえば、アクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド等：あるいはイソシアネート基を有するものとして、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートと水酸基又はカルボキシル基を有するアクリル単量体との1:1付加反応物が挙げられる。

このようにして、オレフィン性不飽和結合を有する分子量1000~50,000の共重合体(オリゴマー)が得られる。上述した範囲内で、必要に応じて分子量ならびに種類の異なる共重合体を混合することにより、塗布に適した、たとえば粘度10~1000ポイズの本発明の組成物が得られる。

また(イ)成分の数平均分子量は好ましくは1000~100,000、特に好ましくは1000~50,000、更に好ましくは1000~10,000である。

また、(ロ)成分は一般に分子の末端または側鎖に(メタ)アクリロイル基をもつアクリル系オリゴマーが好ましく、本発明においては(ロ)成分はフッ素不含有のオリゴマーが好ましい。

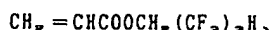
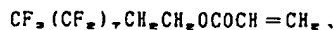
前記(ロ)成分のオリゴマーとしては例えばオリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等が挙げられる。具体的にはアロニックス(東亜合成化学工業株式会社製)、M-101、M-102、M-111、M-113、M-114、M-117、M-120、M-150、M-152、M-154、M-210、M-215、M-220、M-238、M-240、M-245、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-325、M-400、M-1100、M-1200、M-1210、M-1300、M-5300、M-5400、M-5500、M-5600、M-5700、M-6200、M-6250、M-6300、M-6400、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-9050、等

マクロモノマー(東亜合成化学工業株式会社製)、

AS-6、AN-6、AA-6、AA-2、AB-6、AK-5、HS-6、HN-6、HN-2、HK-20、CS-6、CN-6、CB-6等、KAYARAD & KAYAMER (日本化薬株式会社製) TC-110S、TC-120S、DPCA-60、DPCA-120。

(ロ) 成分の使用量は(イ)成分100重量部に対し好ましくは0~200重量部、特に好ましくは5~100重量部、更に好ましくは10~50重量部である。

(ハ) 成分の分子量1000未満のビニル基を有する単量体としては例えば多官能性モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリットリアクリレート(以上3官能性)、1,6-ヘキサジオールトリアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、N-N'-メチレンビスアクリルアミド、P-フェニレンジアクリレート(以上2官能性)2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、イソノニルアクリレート(以上1官能性)等フッ素含有アクリルモノマーとしては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 、



$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 等が挙げられ、具体的な商品名では、ビスコート(大阪有機化学工業株式会社製) #700、#2000、#2100、#3700、#812、#813、#823、#540、3F、4F、8F、17F等、

KAYARAD & KAYAMER (日本化薬株式会社製) R-128、HDDA、NPGDA、TPGPA、PEG400DA、WANDA、HX-220、HX620、R-551、R-712、R-604、R-167、TMPTA、TPA-320、TPA-330、D-310、D-330、DPHA、PPCA-20、DPCA-30等を挙げることができる。

(ハ) 成分の使用量は(イ)成分100重量部に対し好ましくは0~200重量部、特に好ましくは1~50重量部、更に好ましくは2~25重量部である。

また一般に紫外線硬化型樹脂の場合光増感剤を使用する。

光増感剤としては例えば、ベンゾイン誘導体、アントラキノン類AIBN等が使用でき、具体的には例

えばベンゾインメチルエーテル、2-エチルアントラキノン、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどを挙げることができる。光増感剤の使用量は光硬化型樹脂100重量部に対して0.01~20重量部、更に好ましくは0.1~10重量部の範囲であるのがよい。

また一般に電子線硬化型樹脂の場合、上記光増感剤を使用しない。

また電子線硬化型樹脂の場合PVdF等のフッ素含有樹脂も使用できるか好ましくはPVdF等のフッ素含有樹脂にトリアルシルシアヌレート(TAC)、トリアルイルイソシアヌレート(TAIC)、ジアリルメラミン(DAM)、トリメット酸トリアルシルジアリルセバケート等の架橋剤を併用して使用することもできる。この場合架橋剤の量はPVdF等のフッ素含有樹脂100重量部に対して好ましくは上記架橋剤0~30重量部、特に好ましくは1~25重量部、更に好ましくは5~20重量部であり電子線の照射条件としては2メガラット以上、好ましくは5メガラット以上であり、フッ素系樹脂フィルムにエネルギー線

硬化型樹脂を主成分とするインキを印刷後エネルギー線を照射し、しかる後金属の表面に熱融着するのが好ましい。

また本発明でいうエネルギー線とは例えば紫外線並びに電子線P $\gamma$ 線のような電離性放射線をいう。

紫外線の場合波長範囲は、約180nm~約460nmであり、適当な発生源としては水銀アーク、低圧、中圧、高圧あるいは超高圧の水銀ランプなどがあげられる。

また、電子線や $\gamma$ 線などの場合線量は0.1~100 Mradの範囲で使用できるが、好ましくは0.5~50 Mrad程度である。また、照射時間としては0.1~30秒程度が一般的である。

また、上記インキ樹脂組成物のメルトフローインデックスは、1~500が好ましく、20~400がより好ましく、30~300が更に好ましい。メルトフローインデックスが1未満になると、後述する熱融着の段階での金属板1への密着が低下するため好ましくなく、また、500を超える

と、文字、図形等の印刷が滲むため好ましくない。尚、上記メルトフローインデックスは、上記インキ樹脂組成物の溶剤成分を除いた固形分のもので、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を表す指標で、例えば、降下式フローテスターを使用して、温度300℃、荷重30kg/cm<sup>2</sup>のもとに、ノズル径1mm、ランド2mmのノズルより1gの試料を押出し、その際の単位時間に押出される溶融試料の容量で表され、上記温度は、試料樹脂（フッ素系樹脂）の溶融成形加工可能な温度領域（流動開始温度と熱分解開始温度との間の温度範囲）で且つ流動開始温度に近い温度がである。

また、上記溶剤としては、沸点100～200℃のものが好ましく、例えば、下記のものが好ましい。

脂肪族炭化水素：ミネラルスピリット

芳香族炭化水素：キシレン、ソルベントナフタ、

テトラリン、ジベンテン、トルエン

アルコール類：シクロヘキシルアルコール、

2-メチルシクロヘキシルアルコール

ニウムキレート、硫酸バリウム等が挙げられる。

また、上記インキ樹脂組成物は、そのチキソトロピー指数（TI値）が2～8であることが好ましく、3～7がより好ましく、4～6が更に好ましい。尚、TI値は、温度25℃でBH粘度計を用いてNo.7のローターを使用し、回転数2及び20回転で測定された粘度N2とN20の比、即ち、 $TI = N2 / N20$ で示される。

また、上記顔料または染料は、その目的、用途に応じ適宜選択して用いられる。

上記顔料としては、無機顔料と有機顔料と体質顔料がある。無機顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、鉄黒、紺青、群青、亜鉛華、黄鉛、クロムバーミリオン、コバルトブルー、焼成グリーン、硫化亜鉛、ブロンズ粉、アルミニウム粉、パール顔料等が好ましく用いられ、また、有機顔料としては、不溶性アゾ類アゾレーキ類、キナクリドンレッド、カーミンレッド、ウオッチングレッド、縮合アゾレッド、ペリレンレッド、アンスラキノン、ジスアゾオレンジ、ジニトロア

エステル類：ブチルアセテート

ケトン類：シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、イソホロン

グリコール類：エチレングリコール、プロピレングリコール

グリコールエーテル類：メチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル）、セロソルブ（エチレングリコールモノエチルエーテル）、ブチルセロソルブ、カルビトール

グリコールエーテルエステル：酢酸セロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸カルビトール（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）

アミド類：ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド

また、上記チキソトロピー付与剤としては、コロイダルシリカ（アエロジル#400）、アルミニウムアルコレート、有機ベントナイト、アルミ

ニリンオレンジ、アセトロンオレンジ、ジスアゾイエロー、ハンザイエロー、アセトロンイエロー、塩素化フタロシアニン、プリリアンオグリーンレーキ、フタロシアニン、インダスレンブルー、ジオキサジンバイオレット、メチルバイオレット、蛍光顔料、蓄光顔料等が好ましく用いられ、体質顔料としては、沈降性硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナホワイト、クレイ等が好ましく用いられる。

また、上記染料としては、通常の酸性染料、塩基性染料、油溶染料、分散染料が用いられ、油溶染料としては、アゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノノン系、アジン系のものが用いられる。

また、その他の添加剤としては、従来公知のゲル化剤、増粘剤、酸化防止剤、消泡剤、つや消し剤、紫外線吸収剤、光安定剤が用いられ、また、必要に応じてベンジルトリエルフォスオニウムクロリド等の硬化触媒が用いられる。

上記インキ樹脂組成物は、上述の各成分からなるもので、各成分の好ましい配合割合は、ポリイ

ミド系樹脂バインダー100重量部に対し、溶剤50～150重量部、チキソトロピー付与剤2～10重量部で、これに目的、用途に応じて適量の顔料または染料（通常10～400重量部）、及びその他の添加剤を加え、更に、必要に応じて硬化触媒を0.1～2重量部添加することできる。また、各成分の配合に際しては、得られる樹脂組成物のメルトフローインデックスが1～500となるように各成分及びそれらの配合量を適宜選定する。

また、上記フッ素樹脂フィルム3を形成するフッ素系樹脂としては、エチレン-四フッ化エチレン系共重合体、三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン共重合体、フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニル重合体、フッ化アルコキシエチレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、テトラフルオロエチレン-六フッ化プロピレン共

重合体等が好ましく、更に、エチレン-四フッ化エチレン系共重合体がより好ましく、その中でも、四フッ化エチレン/エチレンの含有モル比が40/60～60/40で、且つ一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CnF}_{2n+1}$ （但し、式中のnは2～10の整数である）で表されるパーフルオロアルキルビニルモノマーの含有量が0.1～10モル%であり、そのメルトフローインデックスが10～500 $\text{mm}^3$ /秒であるものが好ましい。メルトフローインデックスがこの範囲にあると、上記フッ素系樹脂フィルム3の上記金属板1に対する密着強度が大きくなって剥離しない良好な樹脂被覆金属を得ることができる。尚、上記メルトフローインデックスは、前記フッ素系樹脂組成物の場合と同様に測定される。

上記樹脂被覆金属の製造方法は、特に制限されず、任意の方法を採用できる。例えば、予め上記インキ樹脂組成物によって印刷層2が形成されたフッ素系樹脂フィルム3を用意し、該フッ素系樹脂フィルムを上記印刷層2を内側にして表面処理

の施された金属板1の表面に熱融着することによって本発明の樹脂被覆金属を製造することができる。また、この場合、上記印刷層2を外側にして上記フッ素系樹脂フィルムを上記金属板に熱融着してもよい。また、予め上記インキ樹脂組成物によって印刷層2が形成された上記金属板1の表面に、上記フッ素系樹脂フィルムを熱融着することによっても本発明の樹脂被覆金属を製造することができる。

また、フッ素系樹脂フィルム3に印刷層2を形成する方法は、上記インキ樹脂組成物の薄膜を密着形成し得る手段であれば特に制限されないが、上記インキ樹脂組成物をスクリーン印刷によって上記フッ素系樹脂フィルム3に印刷することによって印刷層2を形成する方法や金属板1に上記インキ樹脂組成物を直接印刷する方法等がある。

以下、印刷層2をフッ素系樹脂フィルム3に形成する具体的方法について説明する。

フッ素系樹脂フィルム3としては、例えば、厚さ5～1000 $\mu\text{m}$ のものをを用い、また、スクリ

ーン印刷に用いるスクリーンとしては、例えば、目開き100～300メッシュのスクリーンを用い、厚さ1～100 $\mu$ のインキ樹脂組成物の薄膜（印刷層2）が得られるようにする。

また、上記フッ素系樹脂フィルム3に、上記インキ樹脂組成物を印刷するに先立ってフッ素系樹脂フィルム3の表面を、コロナ放電処理、プラスト処理、ナトリウムエッチング処理等を施して、その表面のぬれ指数が、例えば35ダイン以上となるように活性化して置くことが密着性を高める上で好ましい。

而して、スクリーン印刷によって上記樹脂被覆金属における印刷層2を得るには、上述の如く処理したフッ素系樹脂フィルム3に、上記スクリーンを用いて、常法により上記インキ樹脂組成物を印刷すればよい。その際、上記インキ樹脂組成物のチキソトロピーが3未満になると版切れ不良、糸引きなどの不都合を生じ、また、8を超えるとスクリーン目の発生、セルフレベリング性の低下などの不都合が発生する虞がある。

上述の如くして一面に印刷層2が形成されたフッ素系樹脂フィルム3を、印刷層2を内側にして所定の表面処理を施した上記金属板1の表面に重ね、次いで、260～360℃に加熱して熱融着することによって本発明の樹脂被覆金属が製造される。

本発明においては、印刷層2を形成するインキ組成物が、その固形物のメルトフローインデックスが1～500に調整されているため、上記の如く熱融着する場合においても、印刷のパターン形状を鮮明に維持することができると同時に堅牢な印刷層2を金属板1の表面に熱融着させることができる。

前記インキ組成物をフィルムに印刷し、必要に応じて乾燥後紫外線照射装置、例えばウシオ電気製UVC-5035等を用いて約80W/cmの条件で約数分間UV照射をしたり、電子線照射装置を用いて電子線を照射して印刷層を作成する。こうして得られた印刷層は接着強度、テーパー摩耗、耐候性及び曲げ加工性が非常に優れたものが得られる。

重合してあるパーフルオロオクチルエチルアクリレート樹脂(イ)成分と10PHRのトリメチルプロパントリアリレート及びベンゾインメチルエーテル(光増感剤)3PHR樹脂(紫外線硬化型樹脂A)100部に対し0.5PHRのシアニンプルー、1PHRのコロイダルシリカを配合してなる印刷インキ組成物を得た。

上記インキ樹脂組成物を用いて、50μmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合樹脂(アフロンCOP:旭硝子製)フィルム上に、300メッシュのスクリーンを用いてフィルム全面にスクリーン印刷を施した後、120℃で60分間熱風乾燥を行った。更にウシオ電気製UVC-5035紫外線照射装置を使用して80W/cmの条件で1分間UV照射をおこなった。このフィルムの印刷層の厚みを測定したところ、その厚さが8μmであった。

こうして得られた印刷フィルムを特願平1-7389、9号公報、特願平1-139155号公報それぞれに示されている方法で厚さ2mmのアルミニウム板(JIS A 3004グレード)に熱融着を行って、本発明品1を

従って、本発明によれば、金属板1の表面にフッ素系樹脂フィルム3を熱融着すると、この際、インキ樹脂組成物中のエネルギー線硬化型樹脂が結合剤、文字、図形等を表示した堅牢で剥がれ難い印刷層2が形成された樹脂被覆金属を得ることができる。

尚、本発明の樹脂被覆金属は、上述した金属板1に制限されるものではなく、フッ素系樹脂フィルムが熱融着するものであれば任意の形態からなるものであってもよい。

#### 〔作用〕

本発明の樹脂被覆金属によれば、フッ素系樹脂フィルムが金属に強固に融着して金属から剥離し難く、しかも堅牢な印刷層を形成することができる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を下記実施例に基づいてより具体的に説明する。

#### 実施例1

樹脂側鎖に2重量%のアクリル酸エステルを共

作成した。

上記本発明品1についてテーパー摩耗、耐候性及び曲げ加工性それぞれの試験を行って、それぞれを下記基準に従って評価し、それぞれの評価結果はいずれも○となり優れた試験結果を得た。

#### 実施例2

$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$  (旭硝子株式会社製アクリレートFA) 65重量部、メチルアクリレート(MA) 30重量部、アクリル酸(AA) 5重量部、トルエン100重量部を1は4つ口フラスコに入れ、攪拌機で攪拌しながら約2時間窒素置換を行い、さらに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド(BPO)を3重量部添加し湯浴上で60℃×2時間反応させたn-ドデシルメルカプタンを必要量加え粘潤なポリマーを作成した、次いでグリシジルアクリレート1.5重量部を滴下し温度100℃に加熱し約10時間攪拌して数平均分子量約5,000のアクリル共重合体((イ)成分)を得た。これにビスコート#823(ウレタンアクリレート系オリゴマー大阪有機化学工業株式会社製、(ロ)成分)20重量部、KAYARAD



TMPTA (トリメチルプロパントリアリレート、日本化薬株式会社製、(H)成分)を5重量部、更にベンゾフェノン(光増感剤)3重量部を加え紫外線硬化型樹脂Bを作成した。紫外線硬化型樹脂B100重量部に対し実施例と同様にして印刷インキ組成物を得て、更に実施例1と同様にフィルムに印刷してUVを照射して実施例1と熱融着して本発明品2を作成した。

上記本発明品2について実施例1と同様に各種試験を行ったがいずれも○となり優れた試験結果を得た。

#### 実施例3

実施例1に於いてベンゾインメチルエーテル(光増感剤)3PHRを使用せずに、更にウシオ電気製UVC-5035紫外線照射装置(80w/㎡の条件で1分間UV照射)に代えて低エネルギー電子加速器(EnergyScience社製エレクトロカーチンCB204 50/30)によりN<sub>2</sub>雰囲気中で電子線を5Mrad照射する以外は全て実施例1と同様にして電子線硬化型樹脂C及び本発明品3を作成した。

下記割合になるように溶解させた。

① カイナー9301	:	100 g
② イソホロン	:	75 g
③ シクロヘキサノン	:	75 g

次いで、上記樹脂溶液を下記成分を下記割合になるように調整した配合物をインキミルによって分散混練して架橋性のインキ樹脂組成物を作製した。

(a) カイナー9301	:	100 部
(b) シアニンプルー	:	50 部
(c) コロイダルシリカ	:	10 部
(d) 硫酸バリウム	:	5 部
(e) TAIC	:	15 部

(トリアリルイソシアレート)

尚、該インキ樹脂組成物のチキソトロピーインデックスは6であった。

上記インキ樹脂組成物を用いて、50μmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合樹脂(アフロコンCOP:旭硝子製)フィルム上に、225メッシュのスクリーンを用いてフィルム全面にスクリー

上記本発明品3について実施例1と同様に各種試験を行ったがいずれも○となり優れた試験結果を得た。

#### 実施例4

実施例2に於いてベンゾフェノン(光増感剤)3重量部を使用せずに、更にウシオ電気製UVC-5305紫外線照射装置(80w/㎡の条件で1分間UV照射)に代えて低エネルギー電子加速器(EnergyScience社製エレクトロカーチンCB204 50/30)によりN<sub>2</sub>雰囲気中で電子線を5Mrad照射する以外は全て実施例2と同様にして電子線硬化型樹脂D及び本発明品4を作成した。

上記本発明品4について実施例1と同様に各種試験を行ったがいずれも○となり優れた試験結果を得た。

#### 実施例5

まず、ジフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂(カイナー9301:三菱油化(株)製)をイソホロン及びシクロヘキサノンからなる混合溶剤に対して

印刷を施した後、120℃で60分間熱風乾燥を行った。このフィルムの印刷層の厚みを測定したところ、その厚さが8μmであった。

この印刷フィルムを10メガラッドの条件で電子線照射を行ない印刷インキの架橋処理を行なった。

こうして得られた印刷フィルムを特願平1-73899号、特願平1-139155号公報に示されている方法で厚さ2mmのアルミニウム板(JIS A3004グレード)に熱融着を行って、本発明品5を作製した。

本発明品5について、テーパー摩耗、耐候性及び曲げ加工性接着強度をそれぞれ下記基準による評価した下記第1表に示す結果からも明らかなように、これらのいずれの性能も優れていることが判った。

#### 実施例6～8

実施例5に於いて(e)TAIC(トリアリルイソシアレート)15部をDAM(ジアリルメラミン)10部(実施例6)、TAC(トリアリルシアレート)10部(実施例7)、架橋剤なし(実施例8)に各々代る以外はすべて実施例5と同様に実施して本発明

品6~8を作製した。実施例5と同様に各種試験を行い、下記第1表に記す。これらのいずれの性能も優れていることが判った。

第 1 表

	架橋剤	テーパー摩耗	耐候性	曲げ加工	接着強度
発明品 6	TAIC15部	○	○	○	F破断
発明品 6	DAM 10部	○	○	○	2.5
発明品 7	TAC 10部	○	○	○	2.1
発明品 8	なし	○	○	○	1.8

第1表中、テーパー摩耗、耐候性及び曲げ加工性はそれぞれ下記基準による評価を示すものである。

テーパー摩耗：JIS-K7204に規定される摩耗試験機を用いて、荷重500gf、回転数1000回転の条件で摩耗試験を行った。○は良好、△はやや不良、×は不良である。

合はF破断とする。

〔発明の効果〕

本発明の樹脂被覆金属は、金属の表面に表示された文字、図形等の表示内容が堅牢で、剥離し難いものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の樹脂被覆金属の一例を拡大して示す部分断面図である。

- 1・・・金属板
- 2・・・印刷層
- 3・・・フッ素系樹脂フィルム

特許出願人 日本カーバイド工業株式会社

耐 候 性：JIS A1415-1977に示されるWS型サンシャインカーボン（スガ試験機製）を用いて、5000時間の促進暴露試験を行い、保存試験片と外観変化を比較した。保存試験片の外観と殆ど変わらない場合を○、多少変化している場合を△で示した。

曲 げ 加 工 性：長さ100mm、幅50mm、厚さ2mmの試験片の中央に直径2mmの鋼製丸棒を配し、該丸棒を支点として180°の曲げ加工を行い、その際に曲げ部分に生じるクラック・剥離の有無を調べ、クラック・剥離が無い場合を○で、多少ある場合を△、かなりある場合を△でしめした。

JIS Z-0237に規定される方法を用いて、180°ピール接着強度を測定した。ピールによりフィルムが起き上がらない場合やフィルムが破断した場

第 1 図

